

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-305968

(43)Date of publication of application : 19.12.1990

(51)Int.Cl.

C23C 18/22

C08G 63/60

C08G 63/66

C23C 18/31

C23C 18/40

C25D 5/56

(21)Application number : 01-127683

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 19.05.1989

(72)Inventor : YAMANAKA TORU
INOUE SHUNEI

(54) PRODUCTION OF SURFACE METALLIZED LIQUID CRYSTAL POLYESTER MOLDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To develop the surface metallized liquid crystal polyester molding having the excellent adhesive strength of plating films and appearance by roughening the surface of the molding of the specific thermotropic liquid crystal polyester with an aq. alkaline soln., then subjecting the surface to electroless plating and further electroplating.

CONSTITUTION: The molding of the thermotropic liquid crystal polyester consisting of the thermotropic liquid crystal polyester consisting of 20 to 90mol% polyester structural body A which is formed of p-hydroxybenzoic acid and is expressed by formula I and 80 to 10mol% polyester structural unit which is formed of arom. diol B and arom. dicarboxylic acid C and is expressed by formula II or the thermotropic liquid crystal polyester which is formed of C and ethylene glycol in addition to the above-mentioned A, B, C and is expressed by formula III is treated with the aq. soln. of an alkali, such as KOH and the surface thereof is thereby roughened. The surface is electroplated with a metal after rinsing and is further electroplated. The surface metallized liquid crystal polyester molding having the excellent surface appearance and the adhesive strength of the plating film is thus produced.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-305968

⑤ Int. Cl. ⁵

識別記号

室内整理番号

④公開 平成2年(1990)12月19日

C 23 C 18/22

C 08 G 63/60

C 22 C 83/66
18/21

C 23 C 18/31
18/40

C 25 D 5/56

N P S

6686-4K

6904-4 J

6686-4K

6686-4K

7325-4K

A

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

④発明の名称 表面金属化液晶ポリエステル成形品の製造方法

②特 願 平1-127683

②出 願 平 1 (1989) 5 月 19 日

②発 明 者 山 中 亨 愛知県名古屋市長区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑫発 明 者 井 上 俊 英 愛知県名古屋市中港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内

⑦出 願 人 東 レ 株 式 会 社 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

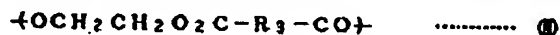
明 趙 雲

1. 発明の名称

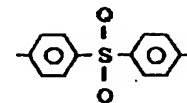
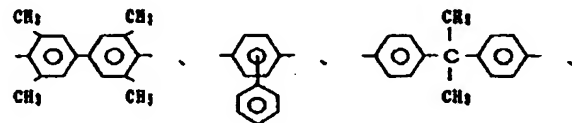
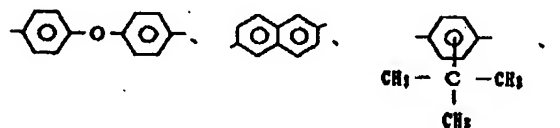
表面金属化液晶ポリエステル成形品の製造方法

2. 特許請求の範囲

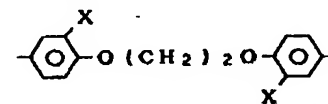
下記精造単位〔Ⅰ+Ⅱ〕または〔Ⅰ+Ⅱ+Ⅲ〕
からなるサーモトロピック液晶ポリエステル
の成形品をアルカリ溶液を用いて粗表面化処理
した後、メッキ処理することとを特徴とする表面
金属化液晶ポリエステル成形品の製造方法。



ただし式中のR₁は 、



から選ばれた 1 種以上の基を示し、 R_2 、 R_3 は



から選ばれた 1 種以上の基を示し、 R_2 と R_3 が同一であってもよい。ただし式中 X は水素原子または塩素原子を示す。)

3. 発明の詳細な説明

＜産業上の利用分野＞

本発明は液晶ポリエステル成形品をメッキ処理により表面金属化する方法に関するものである。さらに詳しくは、メッキ膜接着効力に優れ、かつ表面外觀の良好な表面金属化液晶ポリエステル

テル成形品の製造方法に関するものである。

<従来の技術>

種々のプラスチック成形品に対してメッキ処理を行なうことにより表面金属化を行ない、裝飾性、導電性、耐熱性などの機能を付与する試みは従来より行なわれており、ABS樹脂やポリプロピレン樹脂などについてはすでに実用化されている。

また、近年電気機器の発展にともない、そこから発生する不要電波が大きな問題になっており、プラスチックの表面を導電化することによって電磁波シールドが行なわれるに至っている。

一般にプラスチックのメッキ処理は(1)前処理、(2)粗表面化処理(エッチング)、(3)導電性付与処理(センシタイジング)、(4)活性化処理(アクチベーション)、(5)無電解メッキおよび(6)電気メッキの各工程を順次経ることにより行なわれており、上記(3)工程以降が通常メッキ工程と呼ばれている。中でも上記(2)の粗表面化処理は以降のメッキ工程で付与され

る金属メッキ膜の密着性を左右する重要な工程で、プラスチックの種類に応じて種々の手段が用いられており、例えばABS樹脂では成形品をクロム酸-硫酸混合液に浸漬することによる化学エッチング法が確立されている。

一般の熱可塑性ポリエステル樹脂のメッキにおける粗表面化手段としては、成形品を水酸化アルカリ溶液に浸漬する方法(特開昭53-6874号公報)、成形品をフェノール溶液に浸漬後、さらにアルカリ水溶液に浸漬する方法(特開昭53-6875号公報)および成形品をアルコール、アルカリ、水の混合溶液で処理する方法(特開昭54-68877号公報)などが知られている。

一方で、近年プラスチックの高性能化に対する要求がますます高まり、種々の新規性能を有するポリマが数多く開発され、市場に供されているが、中でも分子鎖の平行な配列を特徴とする光学異方性を有する液晶ポリマが、優れた流動性と機械的性質を合わせもつ点で注目されて

いる(特開昭49-72393号公報、同47-47870号公報、同54-77691号公報)。しかしながらこの様な液晶ポリエステルのメッキ方法については未だ実用化にはいたっていないのが現状である。

<発明が解決しようとする課題>

例えば、特開昭49-72393号公報に開示されているp-ヒドロキシ安息香酸とポリエチレンテレフタレートからなる液晶ポリエステルの場合、アルカリ溶液を用いて粗表面化を行なった場合、メッキ品の表面光沢が著しく不良となるばかりか液晶ポリエステル成形品の機械特性も低下するという問題があることがわかった。また、特開昭47-47870号公報、同54-77691号公報に開示されているような全芳香族の液晶ポリエステルの場合は耐薬品性に優れているためアルカリ溶液を用いても十分な粗表面化が不可能であるため、メッキ品のメッキ膜接着力が不十分であり、実用的な表面金属化液晶ポリエステル成形品を得ることがで

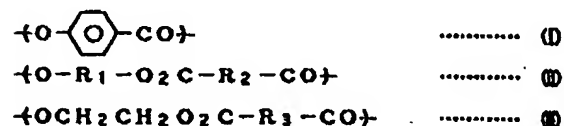
きない。

本発明は上述の問題を解消し、液晶ポリエステル成形品の優れた機械特性を損なうことなく、優れたメッキ膜接着力を有し、かつ外観の良好な表面金属化液晶ポリエステル成形品を得ることを課題とする。

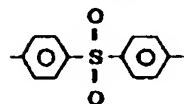
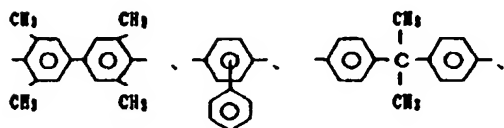
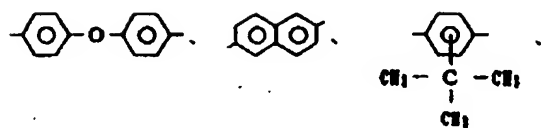
<課題を解決するための手段>

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

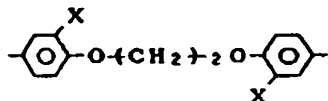
すなわち、本発明は下記構造単位〔Ⅰ+Ⅱ〕または〔Ⅰ+Ⅱ+Ⅲ〕からなるサーモトロピック液晶ポリエステルの成形品をアルカリ溶液を用いて粗表面化処理した後、メッキ処理することを中心とする表面金属化液晶ポリエステル成形品の製造方法を提供するものである。



(ただし式中のR₁は

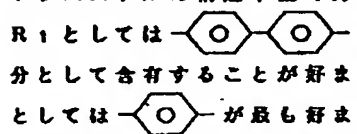


から選ばれた1種以上の基を示し、R₂、R₃は



から選ばれた1種以上の基を示し、R₂とR₃が同一であってもよい。ただし式中Xは水素原子または塩素原子を示す。)

ナフタレンジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸、1,2-ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸から選ばれた芳香族ジカルボン酸と(8)エチレングリコールから生成したポリエステルは、これらのうちR₁としては



上記構造単位のうち(9)を含まない場合は流動性の点から次の共重合量であることが好ましい。すなわち、上記構造単位(9)は全体の20~90モル%であることが好ましく、40~85モル%であることがより好ましい。また、上記構造単位(9)は全体の80~10モル%であることが好ましく、60~15モル%であることがより好ましい。

一方、上記構造単位(9)を含む場合は、(10)~(14)のうち構造単位[(10)+(11)]は好ましくは全体の40~95モル%であり、より好ましくは80

上記構造単位(10)は(A) p-ヒドロキシ安息香酸から生成したポリエステルの構造単位であり、構造単位(11)は(B) 4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2,6-ジヒドロキシナフタレン、ヒンメルヒドロキノン、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、フェニルヒドロキノン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンおよびビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンから選ばれた一種以上の芳香族ジオールと(C) テレフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、1,2-ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸、1,2-ビス(2-クロルフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボン酸から選ばれた芳香族ジカルボン酸から生成したポリエステルの構造単位を示す。

また、上記構造単位(10)は(C) テレフタル酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、2,6-

~92モル%である。また構造単位(10)は好ましくは全体の60~5モル%であり、より好ましくは20~8モル%である。また構造単位(10)/(11)のモル比は好ましくは75/25~95/5であり、より好ましくは78/22~92/8である。

本発明に用いるサーモトロピック液晶ポリエステルは製造方法については特に限定するものではなく、公知のポリエステルの重合方法に準じて製造できる。上記構造単位(9)を含まない場合は(1)~(4)、上記構造単位(9)を含む場合は(5)の製造方法が好ましく挙げられる。

(1) p-アセトキシ安息香酸、4,4'-ジアセトキシビフェニル、パラアセトキシベンゼンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物のジアシル化合物とテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸から脱酢酸重合反応によって製造する方法。

(2) p-ヒドロキシ安息香酸、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物、テレフタル酸などの

芳香族ジカルボン酸に無水酢酸を反応させて、フェノール性水酸基をアセチル化した後、脱酢酸重合反応によって製造する方法。

(3) p-ヒドロキシ安息香酸のフェニルエステル、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸のジフェニルエステルから脱フェノール重合反応により製造する方法。

(4) p-ヒドロキシ安息香酸およびテレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸に所望量のジフェニルカーボネートを反応させてそれぞれジフェニルエステルとした後、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ヒドロキノンなどの芳香族ジヒドロキシ化合物を加え、脱フェノール重合反応により製造する方法。

(5) テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸とエチレングリコールからなるポリエステルの存在下で(1)または(2)の方法で製造する方法。

重合反応に使用する触媒としては、酢酸第

一錫、テトラブチルチタネート、酢酸カリウム、三酸化アンチモン、マグネシウム、酢酸ナトリウムなどの金属化合物が代表的であり、とりわけ脱フェノール重合の際に有効である。

また本発明で使用するサーモトロピック液晶ポリエステルの熔融粘度は10~15,000ポイズが好ましく、特に20~5,000ポイズがより好ましい。

なお、この熔融粘度は(液晶開始温度+40℃)でずり速度1,000(1/秒)の条件下で高化式フローテスターによって測定した値である。

一方、このサーモトロピック液晶ポリエステルの対数粘度は0.1 g/dl 濃度、60℃のベンジフルオロフェノール中で測定可能であり、0.5~1.5 dl/g が好ましく、構造単位 Φ を含有するときには1.0~3.0 dl/g が特に好ましい。

なお、本発明で使用するサーモトロピック液晶ポリエステルを重合する際には上記構造単

位①~⑥を構成する成分以外にイソフタル酸、3,3'-ジフェニルジカルボン酸、2,2'-ジフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸などの脂肪族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸などの脂環式ジカルボン酸、クロルヒドロキノン、メチルヒドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル等の芳香族ジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂肪族、脂環式ジオールおよびm-ヒドロキシ安息香酸、2,6-ヒドロキシナフトエ酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸などを本発明の目的を損なわない程度の少割合の範囲でさらに共重合せしめることができる。

なお本発明のサーモトロピック液晶ポリエス

テルに酸化チタン、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化珪素、チタン酸カリウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸カルシウム・マグネシウム、メタ珪酸カルシウム、硫酸バリウム、タルク、カオリン、クレー、シリカ、マイカ、アスベスト、サイロイド、アルミナ、ガラスバルーン、シラスバルーンなどの充填剤を添加することができ、これにより一段と優れたメッキ膜接着強度を期待することができる。これら充填剤の添加量はサーモトロピック液晶ポリエステル100重量部に対し、3~300重量部、とくに5~200重量部の範囲が好ましい。また通常の他の添加剤、例えば滑剤、離型剤、核剤、可塑剤、難燃剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、顔料、染料、ガラス繊維、炭素繊維、アスベストなどの繊維状強化剤および他の熱可塑性樹脂などを必要に応じて添加することもできる。

サーモトロピック液晶ポリエステルに充填剤、添加剤、強化剤などを配合する手段は任意であるが、例えばこれらをスクリーン押出機などで

混合する方法などが好ましい。

本発明に用いるサーモトロピック液晶ポリエステル形成方法としては射出成形、押出成形、ブロー成形などの通常の熱可塑性樹脂の成形手段が任意に採用でき、所望形状のメッキ用液晶ポリエステル樹脂成形品を容易に得ることができる。

本発明の方法によりメッキ処理を行なうに際しては、まず必要に応じて成形品表面の油膜を拭き取るなどの予備処理を施し、次いでアルカリ溶液を用いて、粗表面化を行なうことが重要である。

粗表面化処理に用いるアルカリ溶液とは、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化マグネシウムなどのアルカリ成分を水、フェノール類、アルコール類またはこれらの混合溶液などの溶媒に5～50%濃度に溶解した溶液であり、なかでも水酸化ナトリウムおよび水酸化カリウムの水溶液が好ましく用いられる。

この粗表面化処理（アルカリエッチング）条

センシタイジングー塩化パラジウム溶液によるアクチベータンクー無電解銅またはニッケルメッキー電気メッキの各工程またはキャタリストイニングーアクセレーティングー無電解メッキー電気メッキの各工程からなる通常の化学メッキ方法を適用することができる。

<実施例>

以下に実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

参考例1

重合用試験管にp-ヒドロキシ安息香酸①4.662g(33.75×10⁻²モル)、4-ジヒドロキシビフェニル②8.38g(4.5×10⁻²モル)と無水酢酸48.01g(47.03×10⁻²モル)、テレフタル酸7.47g(4.5×10⁻²モル)および固有粘度が約0.6のポリエチレンテレフタレート③12.97g(6.75×10⁻²モル)〔①+②〕／〔①+②+③〕が85モル%、①／②のモル比が88／12)を仕込み、次の条件で脱酢酸重合を行なった。

件は30～95℃のアルカリ水溶液に成形品を1～120分間浸漬し、次いで十分洗浄するのが望ましい。

また、加圧反応容器を用い、95℃以上の高温で加圧下で処理することもできる。

本発明のサーモトロピック液晶ポリエステルはこのアルカリエッチングを施すことにより、メッキ処理にきわめて適した粗表面が得られる。

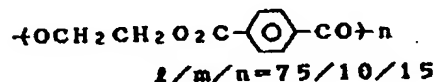
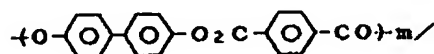
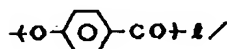
アルカリエッチング処理が終了後、成形品を十分水洗した後、さらにpH3以下の酸性水溶液で表面処理を行なってもよい。この場合の酸成分としては硫酸、塩酸などの鉱酸が好ましく用いられ、処理条件は5～70℃で2～60分が好ましい。

このように粗表面化したサーモトロピック液晶ポリエステル樹脂成形品に次いで通常のメッキ処理を施すことにより、メッキ膜接着力がきわめて優れ、かつ表面外観の良好な表面金属化液晶ポリエステル成形品を得ることができる。

メッキ処理も例えば塩化第1スズ溶液による

まず窒素ガス雰囲気下に100～250℃で5時間、250～300℃で1.5時間反応させた後、300℃、1時間で0.5mmHgに減圧し、さらに2.25時間反応させ、重縮合を完結させたところ、ほぼ理論量の酢酸が留出し、ベージュ色の樹脂(A)が得られた。

このポリマーの理論構造式は次のとおりであり、そのポリエステルの元素分析結果は理論値とよい一致を示した。

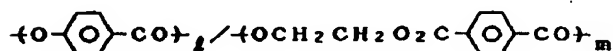


また、このポリエステルを偏光顕微鏡の試料台に載せ、昇温して光学異方性の確認を行なった結果、液晶開始温度は264℃であり、良好な光学異方性を示した。さらに同一組成のポリ

マ約1mmを重合し、以下の実施例で使用した。

参考例2

p-アセトキシ安息香酸と固有粘度が約0.6のポリエチレンテレフタレートから脱酢酸重合を行ない下記樹脂構造式を有する樹脂(B)を得た。

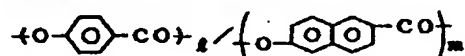


$$k/m=60/40$$

このポリエステルを偏光顕微鏡の試料台に載せ、昇温して光学異方性の確認を行なった結果、液晶開始温度は174℃であった。

参考例3

p-アセトキシ安息香酸と6-アセトキシ-2-ナフトエ酸から脱酢酸重合を行ない下記樹脂構造式を有する樹脂(C)を得た。



$$k/m=75/25$$

③ アクチベータリング

テストピースを塩化パラジウム0.1g、塩酸(38%)10mlおよび水1000mlからなる溶液に25℃で1~3分間浸漬。

④ 水洗

⑤ 無電解銅メッキ

テストピースを硫酸銅(5水和物)10g、ホルマリン(37%)40ml、水酸化ナトリウム10g、ロッシェル塩20gおよび水1000mlからなる化学銅メッキ液(pH10.0から11.5)に25~30℃で10分間浸漬。

⑥ 水洗

⑦ 電気メッキ

テストピースを濃硫酸50g、硫酸銅(5水和物)200g、光沢剤(UBAC荏原コーズライト特製品)4mlおよび水1000mlからなる酸性銅メッキ浴中におき、温度25~30℃、電流密度4A/dm²の条件下に60分間電気メッキして、厚み約60μmの銅メ

このポリエステルを偏光顕微鏡の試料台に載せ、昇温して光学異方性の確認を行なった結果、液晶開始温度は251℃であった。

実施例1

参考例1で得た樹脂(A)を住友ネスチール射出成形機・プロマット40/25(住友重機械工業調製)に供し、シリンダー温度300℃、金型温度90℃の条件で80mm×80mm×3mmの角板テストピースを成形した。

次いでこのテストピースを70℃の30%水酸化ナトリウム水溶液に5分間浸漬し、さらに、30℃の2%塩酸水溶液に2分間浸漬した後、流水中で十分に洗浄して、粗表面化を行なった。

この粗表面化を行なったテストピースにつき、以下に示す方法によりメッキ処理を施した。

① センシタイジング

試験片を塩化第1銅30g、塩酸(38%)60mlおよび水1000mlからなる溶液に23℃で2~5分間浸漬。

② 水洗

ッキ膜を形成。

このようにして得られたメッキ品は光沢があり、表面外観は良好であった。さらに、メッキ膜接着力の測定を行なったところ、メッキ膜接着強度が高いことがわかった。

比較例1

参考例2により得られた樹脂(B)を実施例1と同様の方法で成形し、80mm×80mm×3mmの角板テストピースを得た。さらに、実施例1と同様の方法でメッキ処理を行なった。得られたメッキ品の表面は実施例1により得られたものに比べて光沢がなく、表面外観が劣っていることがわかった。また、メッキ膜接着強度は実施例1のメッキ品に比べ低いことがわかった。

比較例2

参考例3により得られた樹脂(C)を実施例1の方法で成形、メッキ処理した。得られたメッキ品の表面外観は光沢が不良な上、均一でなかった。さらに、メッキ膜接着強度は実施例1のメッキ品に比べ著しく低いことがわかった。

実施例 2

参考例 1 により得られた樹脂 (A) 70 重量部と 3 mm 長、10 mm 径のガラス繊維 (チップドストランド) 30 重量部を 300℃ に設定した 30 mm φ の 2 軸押出機により、熔融混合した後、混合物をガット状で押出し、ペレタイズした。この組成物を実施例 1 と同様の方法で成形し、80 mm × 80 mm × 3 mm の角板テストピースを得た。さらに、実施例 1 と同様の方法でメッキ処理を行なったところ、得られたメッキ品は光沢があり、表面外観は良好であった。また、メッキ膜接着強度が高いことがわかった。

< 発明の効果 >

本発明の特定の構造式からなるサーモトロピック液晶ポリエステルをメッキ処理する方法により、表面外観が良好な上に、メッキ膜接着力の高い表面金属化液晶ポリエステル成形品が得られ、これらは種々の装飾材料、電気電子用途などに供することができる。

特許出願人 東レ株式会社